

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-299428

(43) 公開日 平成8年(1996)11月19日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 6 1 L 27/00			A 6 1 L 27/00	L
C 2 2 C 14/00			C 2 2 C 14/00	Z
30/00			30/00	

審査請求 未請求 請求項の数16 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平7-293730

(22) 出願日 平成7年(1995)10月16日

(31) 優先権主張番号 08/323, 453

(32) 優先日 1994年10月14日

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 595159596

オステオニクス・コーポレイション

アメリカ合衆国、07401-1677 ニュー・

ジャージー、アレンデイル、ルート17 59

(72) 発明者 トセフ・アーメド

アメリカ合衆国、29631 サウス・キャロ

ライナ、クレムソン、カレッジ・アヴェニ

ュー 806、アパートメント 3

(72) 発明者 ヘンリー・ジェイ・ラック

アメリカ合衆国、29670 サウス・キャロ

ライナ、ペンドルトン、スリーピー・ハロ

ウ 322

(74) 代理人 弁理士 奥山 尚男 (外3名)

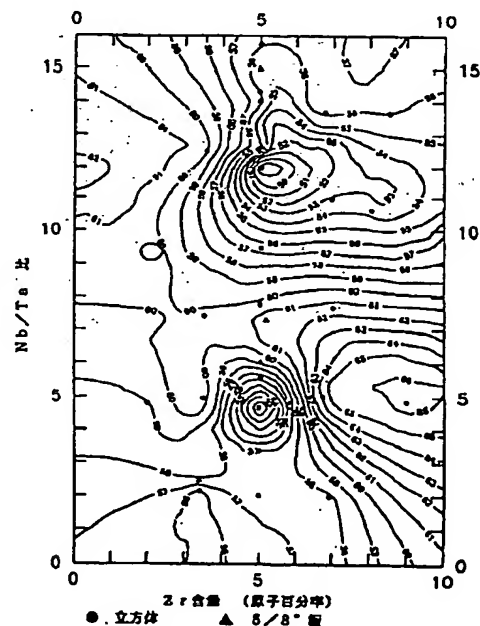
(54) 【発明の名称】 生体適合性を有するチタン系合金類からなる医療器具

(57) 【要約】

【課題】 生きているヒトの身体上あるいは身体中に長期間残置することを目的とする、生体適合性のあるチタン系合金類からなる外科用および医療用の移植片類などの医療器具を提供する。

【解決手段】 Al、Ni、Co、Fe、Cr、MoおよびW等の毒性のある元素を含有せず、組成をすべて重量%単位とすると、約2.5~13%のZr、約20~約40%のNb、約4.5%~約25%のTa、および残量のTiからなり、TaとNbの合計量が約35~52重量%であり、Nb/Taの比率が2~13であり、Ti、Zr、TaおよびNbの相対比率が調整されて、弾性率が65GPaより低い第四級チタン合金類からなる医療器具。用いる合金類には、限定された量ではあるが、C、NおよびO等の、毒性のない格子間元素を含有させることができる。

弾 性 率 (G P a)



【特許請求の範囲】

【請求項1】 2.5～13重量%のZr、20～40重量%のNb、4.5～25重量%のTaおよび残量のTiから実質的になり、NbとTaの合計量が35～52重量%であり、Nb/Taの比率が2～13であり、且つ約65GPaより低い弾性率をもつようにTi、Zr、TaおよびNbの相対比率が定められる、等方性の生体適合性チタン合金から形成される医療器具。

【請求項2】 上記合金が29.2重量%のNb、12.4重量%のTa、7.1重量%のZrおよび残量のTiから実質的になる請求項1に記載の医療器具。

【請求項3】 上記合金が23.8重量%のNb、21.6重量%のTa、4.6重量%のZrおよび残量のTiから実質的になる請求項1に記載の医療器具。

【請求項4】 上記合金が35.3重量%のNb、5.7重量%のTa、7.3重量%のZrおよび残量のTiから実質的になる請求項1に記載の医療器具。

【請求項5】 35.3重量%のNb、5.7重量%のTa、7.3重量%のZrおよび残量のTiからなる請求項1に記載の医療器具。

【請求項6】 NbとTaの合計量が38～46重量%である請求項1に記載の医療器具。

【請求項7】 Tiの含量が46～58重量%である請求項1に記載の医療器具。

【請求項8】 上記合金が、Ti、Zr、NbおよびTaの他に、合計量が0.5重量%より少ない、C、NおよびOよりなる群から選ばれる少なくとも一種の格子間元素を含有する請求項1に記載の医療器具。

【請求項9】 外科用移植片である請求項1に記載の医療器具。

【請求項10】 補てつ用移植片である請求項1に記載の医療器具。

【請求項11】 上記合金が、約2～9原子百分率のZr、合計量が約24～30原子百分率となるようなNbとTa、および残量のTiから実質的になり、且つNb/Taの原子比率が1.9～16である請求項1に記載の医療器具。

【請求項12】 上記合金が溶体の状態で焼きなましたものである請求項1に記載の医療器具。

【請求項13】 Zrの含量が約4～約7原子百分率であり、TaとNbの合計量が約22～約28原子百分率であって、且つ弾性率が約58GPaより低い請求項1に記載の医療器具。

【請求項14】 Nb/Taの原子比率が約4～6である請求項1に記載の医療器具。

【請求項15】 Nb/Taの原子比率が約10～14である請求項1に記載の医療器具。

【請求項16】 弾性率が、添付する図1に示す通り57GPaより低い請求項1に記載の医療器具。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、弾性率が低い、生体適合性チタン系合金類に関する。より詳しくは、ニオブ、タンタルおよびジルコニウムを含有し、これら元素間の相対比率によって、展性を持ち、安定したベータ型形態 (beta (BCC) morphology) を示し、弾性率が70GPaより低く、且つ引張強度が少なくとも80,000psiである、生体適合性チタン系合金類に関する。

【0002】本発明は、生体適合性元素からなり、Al、Fe、Ni、Co、Cr、MoまたはWなどの毒性金属元素を含まず、したがって、長期間人体上または人体中に定置させることを目的とする、医療器具に有用な四元チタン系合金群に関する。このような器具の用途として外科用移植片が挙げられるので、解説がしやすいように、本発明をこの用途に沿って説明する。ただし、上記合金類は、その化学物理特性から見て、医療部門そして非医療部門において、他にも効用があることが理解されるべきである。

【0003】

【従来の技術】外科用移植片の合金は、ヒトに毒性がある元素を含むことなく、すべてヒトの組織と生体適合性を持つ元素からなることが必須である。また、合金に展性があり、弾性率が人体の骨のそれに匹敵するほど低いことが望まれている。生体適合性チタン系合金類は、次のような多くの合衆国特許に開示されている。

【0004】

スタインマンら	第4,040,129号
(Steinmann et al.)	1973年8月9日発行
ワングら	第4,857,269号
(Wang et al.)	1989年8月18日発行
ワングら	第4,952,236号
(Wang et al.)	1990年8月28日発行
デイビッドソンら	第5,169,597号
(Davidson et al.)	1992年12月2日発行

【0005】これらの特許の開示は、本発明の属する分野の技術を代表するものであり、且つ従来の技術を説明するものとして、本願明細書の一部とする。本発明は、上記の発明で開示されている合金類を改良して、完全な生体適合性を持ち、弾性率の低い、新規な合金類を提供するものである。

【0006】スタインマンらの特許においては、各種元素の毒性を論議し、Nb、Ta、Cr、MoおよびAlよりなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を3～30重量%含有する、チタンおよび/またはジルコニウムの合金類を開示している。また、数種の α - β 型合金類が、Al、MoおよびCrを含有する多くの合金類とともに開示されている。しかしながら、Ti、Nb、TaおよびZrからなる第四級合金類は開示されていない。合金の用途が外科用移植片などの医療器具である場合、Al、CrまたはMoは、その毒性のため、合金中に存

在するのは望ましくない。本発明の合金類にはAl、CrまたはMoのいずれも含有されていない。

【0007】ワングらの特許二件で開示されている合金類には、3%より少ない用量ではあるが、Fe、Mn、Cr、CoおよびNiよりなる群から選ばれる少なくとも一種の共晶ベータ安定剤(eutectoid beta stabilizer)が含有されている。これらの各々の元素は、Ti、Zr、NbまたはTaよりもはるかに毒性が強い。さらに、これらの特許では合金類の弾性率(E)が66.9~100GPaであると説明されているが、ほとんどの合金の弾性率は75~100GPaである。ワングらの合金類とは異なり、本発明の合金類はワングらが必要としている、毒性を有する共晶安定剤のいずれも含有していない。

【0008】デイビッドソンらの特許第5,169,597号では、二つの特異的合金、すなわちTi-13Zr-13Nb合金およびTi-18Zr-6Nb合金が開示されている。これらの合金類の弾性率は85GPaより低く、好ましくは60~85GPaである。本発明の合金類ではTiとZrの含量が少なく、また、TaとNbの合計量を調節して弾性率を低くする点で、デイビッドソンらの特許と異なっている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、生きているヒトの身体上または身体中に長期間残置することを目的とする、新しい改良合金類からなる医療器具を提供することにある。本発明の他の目的は、約65GPaより低く、好ましくは50~60GPaの弾性率をもつ、生体適合性のある新しい改良チタン系合金類からなる医療器具を提供することにある。

【0010】本発明のさらに他の目的は、Ti、Nb、TaおよびZrからなり、65GPaより低い弾性率をもつ、生体適合性のあるチタン系合金類からなる医療器具を生産することにある。本発明のさらに他の目的は、本発明の新規合金類からなる外科用移植片を提供することにある。

【0011】本発明のさらに他の目的は、約2~約9原子百分率のZr、合計量で約22~30原子百分率のNbおよびTa、および残量のTiから実質的になり、Taに対するNbの原子比率が2~16であるチタン系合金類を提供することにある。本発明の合金類を重量百分率に換算すると、2.5~13%のZr、20~40%のNb、5~25%のTa、合計量で約36.5~47%のNbとTa、および残量のTiとなる。

【0012】本発明のさらに他の目的は、溶体の状態で焼きなましたときに等方性となる、Ta、NbおよびZrを含有し、生体適合性のある、安定したβ型チタン系合金類を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するた

め、請求項1に記載の医療器具は、2.5~13重量%のZr、20~40重量%のNb、4.5~25重量%のTaおよび残量のTiから実質的になり、NbとTaの合計量が35~52重量%であり、Nb/Taの比率が2~13であり、且つ約65GPaより低い弾性率をもつようにTi、Zr、TaおよびNbの相対比率が定められる、等方性の生体適合性チタン合金から形成されることを特徴とする。請求項2に記載の医療器具は、上記合金が29.2重量%のNb、12.4重量%のTa、7.1重量%のZrおよび残量のTiから実質的になることを特徴とする。

【0014】請求項3に記載の医療器具は、上記合金が23.8重量%のNb、21.6重量%のTa、4.6重量%のZrおよび残量のTiから実質的になることを特徴とする。請求項4に記載の医療器具は、上記合金が35.3重量%のNb、5.7重量%のTa、7.3重量%のZrおよび残量のTiから実質的になることを特徴とする。請求項5に記載の医療器具は、35.3重量%のNb、5.7重量%のTa、7.3重量%のZrおよび残量のTiからなることを特徴とする。請求項6に記載の医療器具は、NbとTaの合計量が3.8~4.6重量%であることを特徴とする。

【0015】請求項7に記載の医療器具は、Tiの含量が46~58重量%であることを特徴とする。請求項8に記載の医療器具は、上記合金が、Ti、Zr、NbおよびTaの他に、合計量が0.5重量%より少ない、C、NおよびOよりなる群から選ばれる少なくとも一種の格子間元素を含有することを特徴とする。請求項9に記載の医療器具は、外科用移植片であることを特徴とする。請求項10に記載の医療器具は、補てつ用移植片であることを特徴とする。

【0016】請求項11に記載の医療器具は、上記合金が、約2~9原子百分率のZr、合計量が約24~30原子百分率となるようなNbおよびTa、および残量のTiから実質的になり、且つNb/Taの原子比率が1.9~1.6であることを特徴とする。請求項12に記載の医療器具は、上記合金が溶体の状態で焼きなましたものであることを特徴とする。

【0017】請求項13に記載の医療器具は、Zr含量が約4~約7原子百分率、TaとNbの合計量が約22~約28原子百分率であって、且つ弾性率が約58GPaより低いことを特徴とする。請求項14に記載の医療器具は、Nb/Taの原子比率が約4~6であることを特徴とする。請求項15に記載の医療器具は、Nb/Taの原子比率が約10~14であることを特徴とする。請求項16に記載の医療器具は、弾性率が、添付する図1に示す通り57GPaより低いことを特徴とする。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明は、Zr、NbおよびTaを含有するチタン系合金類の弾性率を示す図1と関連し

ながら、次の説明により明確ないし明白となる。図1 *【0019】
 は、次の表1～表4に示す合金類を基にして作成された 【表1】
 ものである。 *

表 1

原子百分率で表した合金の化学組成

合 金 *	分 析 含 有 量	Nb+Ta	Nb/Ta	弾 性 率 +	
				Gpa ±10%	mpsi ±10%
TA5	Ti-17.4Nb-8.1Ta-3.4Zr	25.5	2.15	55.3	8.0
TA5(T-1-1)*	Ti-17.3Nb-7.2Ta-3.4Zr	24.5	2.4	58.3	8.4
TA6	Ti-16.1Nb-8.2Ta-3.0Zr	24.3	2.0	64.9	9.4
TA7	Ti-20.5Nb-4.5Ta-5.1Zr	25.0	4.6	50.0	7.3
TA7(T-3)*	Ti-20.2Nb-3.6Ta-5.0Zr	23.8	5.6	55.7	8.0
TA7(B-4)*	Ti-20.0Nb-3.4Ta-5.1Zr	23.4	5.9	59.1	8.5
TA7(T-4)*	Ti-19.5Nb-2.7Ta-5.2Zr	22.2	7.2	59.1	8.5
TA8	Ti-24.1Nb-1.7Ta-5.0Zr	25.8	14.2	55.7	8.1
TA9	Ti-21.9Nb-4.5Ta-3.5Zr	26.4	4.9	61.2	8.9
TA10	Ti-23.6Nb-1.9Ta-3.5Zr	25.5	12.4	60.9	8.8
TA11	Ti-20.0Nb-4.0Ta-3.6Zr	24.0	5.0	61.0	8.8
TA12	Ti-22.1Nb-1.7Ta-3.2Zr	23.8	13.0	62.7	9.1
TA13	Ti-22.6Nb-4.5Ta-6.8Zr	27.1	5.0	65.8	9.5
TA14	Ti-21.8Nb-4.5Ta-9.1Zr	26.3	4.8	66.4	9.6
TA15	Ti-20.5Nb-4.0Ta-4.9Zr	24.5	5.1	54.1	7.8
TA16	Ti-20.2Nb-4.0Ta-6.9Zr	24.2	5.1	66.6	9.6
TA17	Ti-19.9Nb-4.1Ta-8.9Zr	24.0	4.9	60.2	8.7
TA18	Ti-16.9Nb-9.1Ta-5.0Zr	26.0	1.9	57.7	8.3
TA19	Ti-19.9Nb-6.1Ta-5.1Zr	26.0	3.3	57.4	8.3
TA20	Ti-23.0Nb-3.0Ta-5.0Zr	26.0	7.7	60.2	8.7

* 5/8"の巻板からの試料 + 格子間原子(O+N+C)の合計量 0.437重量%

HまたはE x Hで終わる名前をもつものを除いた全ての合金は、合計量で0.05重量%の格子間原子を有する。

【0020】

【表2】

表 2

原子百分率で表した合金の化学組成

合 金 *	分 析 含 有 量	Nb+Ta	Nb/Ta	弾 性 率 +	
				Gpa ±10%	mpsi ±10%
TA21	Ti-24.0Nb-2.6Ta-5.1Zr	26.6	9.4	56.8	8.2
TA22	Ti-24.2Nb-2.0Ta-5.1Zr	26.2	12.0	47.1	6.8
TA22(T-2-1)*	Ti-23.8Nb-1.6Ta-5.0Zr	25.4	14.9	54.7	7.9
TA22(T-3-1)*	Ti-23.9Nb-1.7Ta-4.9Zr	25.6	14.0	57.1	8.2
TA22(T-3-2)*	Ti-24.0Nb-1.9Ta-4.9Zr	25.9	12.6	56.1	8.1
TA22(B-4-2)*	Ti-23.7Nb-1.5Ta-5.0Zr	25.2	15.8	56.2	8.1
TA23	Ti-22.0Nb-4.6Ta-2.0Zr	26.6	4.8	58.8	8.5
TA24	Ti-16.7Nb-8.7Ta-6.9Zr	25.4	1.9	57.5	8.3
TA25	Ti-23.0Nb-3.1Ta-3.5Zr	26.1	7.4	60.0	8.7
TA26	Ti-23.0Nb-3.0Ta-7.1Zr	26.0	7.7	61.4	8.9
TA27	Ti-24.5Nb-2.3Ta-7.9Zr	26.8	10.6	53.8	7.8
TA28	Ti-24.2Nb-1.9Ta-6.9Zr	26.1	12.7	51.9	7.5

* 5/8"の巻板からの試料 + 格子間原子(O+N+C)の合計量 0.437重量%

HまたはE×Hで終わる名前をもつものを除いた全ての合金は、合計量で0.05重量%の格子間原子を有する。

[0021]

【表3】

表 3

原子百分率で表した合金の化学組成

合 金 *	分 析 含 有 量	Nb+Ta	Nb+Ta+Zr
TA5	Ti-23.8Nb-21.6Ta-4.6Zr	45.4	50.0
TA5(T-1-1)*	Ti-24.2Nb-19.5Ta-4.6Zr	43.7	48.3
TA6	Ti-22.2Nb-22.2Ta-4.1Zr	44.4	48.5
TA7	Ti-29.2Nb-12.4Ta-7.1Zr	41.6	48.7
TA7(T-3)*	Ti-29.4Nb-10.2Ta-7.1Zr	39.6	46.7
TA7(B-4)*	Ti-29.3Nb-9.6Ta-7.3Zr	38.9	46.2
TA7(T-4)*	Ti-29.0Nb-7.8Ta-7.5Zr	36.8	43.3
TA8	Ti-35.5Nb-4.95Ta-6.9Zr	40.4	47.3
TA9	Ti-31.1Nb-12.6Ta-4.9Zr	43.7	48.6
TA10	Ti-35.1Nb-5.4Ta-5.1Zr	40.5	45.6
TA11	Ti-29.0Nb-11.3Ta-5.1Zr	40.3	45.4
TA12	Ti-33.3Nb-5.1Ta-4.8Zr	38.4	43.2
TA13	Ti-31.4Nb-12.1Ta-9.3Zr	43.5	52.8
TA14	Ti-29.9Nb-12.0Ta-12.3Zr	41.9	54.2
TA15	Ti-29.5Nb-11.1Ta-6.9Zr	40.6	47.5
TA16	Ti-28.8Nb-11.0Ta-9.7Zr	39.8	49.5
TA17	Ti-28.0Nb-11.1Ta-12.3Zr	39.1	51.4
TA18	Ti-22.5Nb-23.7Ta-6.5Zr	46.2	52.7
TA19	Ti-27.5Nb-16.4Ta-6.9Zr	43.9	50.8
TA20	Ti-33.2Nb-8.4Ta-6.9Zr	41.6	48.5

* 5/8"の巻板からの試料 + 格子間原子(O+N+C)の合計量 0.437重量%

HまたはE x Hで終わる名前をもつものを除いた全ての合金は、合計量で0.05重量%の格子間原子を有する。

[0022]

[表4]

表 4

原子百分率で表した合金の化学組成

合 金 *	分 析 含 有 量	Nb+Ta	Nb+Ta+Zr
TA21	Ti-34.7Nb-7.2Ta-7.3Zr	41.9	49.2
TA22	Ti-35.3Nb-5.7Ta-7.3Zr	41.0	48.3
TA22(T-1-1)*	Ti-35.3Nb-4.5Ta-7.3Zr	39.8	47.1
TA22(T-3-1)*	Ti-35.2Nb-4.9Ta-7.2Zr	40.1	47.3
TA22(T-3-2)*	Ti-35.3Nb-5.1Ta-7.1Zr	40.4	47.5
TA22(B-4-2)*	Ti-35.1Nb-4.4Ta-7.3Zr	39.5	46.3
TA23	Ti-31.5Nb-12.8Ta-2.9Zr	44.3	47.2
TA24	Ti-22.2Nb-22.5Ta-9.0Zr	44.7	53.7
TA25	Ti-33.4Nb-8.8Ta-5.0Zr	42.2	47.2
TA26	Ti-32.7Nb-8.4Ta-9.9Zr	41.1	51.0
TA27	Ti-34.8Nb-6.5Ta-11.0Zr	41.3	52.3
TA28	Ti-35.0Nb-5.3Ta-9.8Zr	40.3	50.1
TA30L	Ti-34.5Nb-6.2Ta-9.7Zr	40.7	50.4
TA30H	Ti-33.9Nb-6.0Ta-9.6Zr-0.22O	39.9	49.5
TA30ExH	Ti-34.5Nb-6.2Ta-9.8Zr-0.43O*	40.7	50.5
TA31	Ti-34.2Nb-6.1Ta-11.7Zr	40.3	52.0
TA32L	Ti-35.3Nb-5.0Ta-9.9Zr	40.3	50.2
TA32H	Ti-35.1Nb-5.0Ta-9.9Zr-0.23O	40.1	50.0
TA33	Ti-35.0Nb-4.9Ta-11.8Zr	39.9	51.7

* 5/8"の巻板からの試料 + 格子間原子(O+N+C)の合計量 0.437重量%

HまたはE x Hで終わる名前をもつものを除いた全ての合金は、合計量で0.05重量%の格子間原子を有する。

【0023】表1～表4は、所望の組成を形成するために、アーク炉あるいはプラズマ炉中で溶解した、純粋な元素金属から調製される本発明で用いられる合金類を示す。得られたインゴットは、合金からなる器具の用途に合わせた形状に鍛造されたり、機械加工される。溶体を熱処理して確実にすべてがβ型構造となるようにしたり、あるいは所望の場合には、熱処理および／または加工を併用してα-β型合金を生産することができる。

【0024】本発明の生体適合性を有するチタン-ジルコニウム-ニオブ-タンタル合金類には、低い弾性率に悪影響を及ぼさない限り、毒性がない一種以上の侵入型元素(C、NおよびO)を添加して、合金の物性に有益な効果を与えることができる。本発明の合金類に対するこれらの元素の添加量は、0.5重量%を超えてはならぬ*

Nb 23.8%	Ta 21.6%	Zr 4.6%	Ti 残量
Nb 29.2%	Ta 12.4%	Zr 7.1%	Ti 残量
Nb 35.3%	Ta 5.7%	Zr 7.3%	Ti 残量

【0027】コリンズ(Collings)の「Sourcebook of Titanium Alloy Superconductivity」(Plenum Press社、New York and London (1983))において、さらにまた、ドイツ特許公開公報第2,350,199号においても、Ta、NbおよびZrのうち一種以上の元素を含

*い。

【0025】図1は、表1および2に示している2～9原子百分率のZr、合計量が22～27原子百分率のTaとNbを含有し、Nb/Taの各種原子比率が1.9～16であるチタン系合金類の弾性率をプロットしたものである。

【0026】図1から、2～9原子百分率のZrを含有し、Nb/Taの原子比率が1.9～16である本発明の第四級合金類の弾性率は、47.1～66.4 GPaであることが読み取れる。特に好ましい合金類は、グラフ上に示すもののうち、弾性率が最低である合金類である。このように好ましい合金類は、表のうちTA5、TA7およびTA22の三種で、重量%による組成は次の通りである。

Zr 4.6%	Ti 残量
Zr 7.1%	Ti 残量
Zr 7.3%	Ti 残量

有する超伝導Ti合金類が説明されていることに注目しなければならない。しかしながら、これらの開示の何処にも、医療器具として、低い弾性率が望ましい特性といえる超伝導合金類が有用であることが示唆されていない。

【0028】本発明の合金類から形成した移植片類には、コーティングや、不動態化等の他の表面処理を施すことによって、効用を向上させることができる。以上、本発明の好ましい実施態様を説明したが、特許請求の範囲に示された限定を除き、この実施態様をもって本発明*

*を限定することを意図するものではない。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の合金類の弾性率をプロットした図である。

【図1】

弾 性 率 (G P a)

